

10/542928

JC14 Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005

DOCKET NO.: 275186US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hans Peter RATH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/00569

INTERNATIONAL FILING DATE: January 23, 2004

FOR: METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTENE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 03 212.6	24 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/00569. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423  
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT/AUTO 21 JUL 2005

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the **BESTÄTIGUNGSKRÄZEBACH & PARTNER**  
Patentanwälte

To: **Eing. 23. März 2004** *BR*  
 Sternwartstr. 4 D-81679 München  
**REITSTÖTTER-KINZEBACH**  
 Sternwartstr. 4  
 81679 München  
 Germany

Date of mailing (day/month/year)

17 March 2004 (17.03.2004)

Applicant's or agent's file reference

M/43265-PCT

**IMPORTANT NOTIFICATION**

International application No.

PCT/EP2004/000569

International filing date (day/month/year)

23 January 2004 (23.01.2004)

International publication date (day/month/year)

Not yet published

Priority date (day/month/year)

24 January 2003 (24.01.2003)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority datePriority application No.Country or regional Office  
or PCT receiving OfficeDate of receipt  
of priority document

24 Janu 2003 (24.01.2003)

103 03 212.6

DE

08 Marc 2004 (08.03.2004)

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338-7080

Authorized officer

Bruno LE FEUVRE

Telephone No. (41-22) 338 7096

EPO 4 / 569



REC'D 08 MAR 2004  
WIPO PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 03 212.6

**Anmeldetag:** 24. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

**IPC:** C 08 F 110/10

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. Februar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**BEST AVAILABLE COPY**

## Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

## Beschreibung

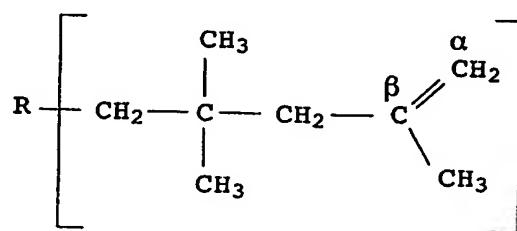
5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%.

10 Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel

15

20



beschrieben wird, in der R für einen Polyisobutenylrest steht. Die Art und der Anteil der im Polyisobuten vorhandenen Doppelbindungen kann mit Hilfe von  $^1\text{H}$  oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

Solche hochreaktiven Polyisobutene werden als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, 30 wie sie beispielsweise in der DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Die höchste Reaktivität zeigen die endständigen Vinylidengruppen mit 2-Methyl-Substitution, wohingegen Neopentylsubstitution oder die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül keine oder nur eine geringe 35 Reaktivität in den üblichen Funktionalisierungsreaktionen zeigen. Der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül ist daher das wichtigste Qualitätskriterium für diesen Polyisobutentypus.

40 Die US 5,286,823 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid und sekundären Alkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Ethern mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

45

AE 20020538 Ab/119 24.01.2003

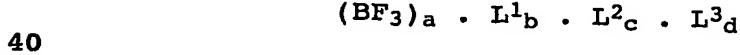
Die WO 93/10063 offenbart Bortrifluorid-Etherat-Komplexe, worin der Ether wenigstens über ein an das Ethersauerstoffatom gebundenes tertiäres Kohlenstoffatom verfügt. Die Komplexe dienen zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere Isobuten, zu Polymeren mit hohem Gehalt an Vinylidengruppierungen.

Die EP-A 1 026 175 beschreibt die Herstellung von Isobutenpolymeren mit wenigstens 80 mol-% Molekülen mit terminaler Vinylidenstruktur unter Verwendung von Komplexkatalysatoren aus Bortrifluorid, Ether und Alkohol und/oder Wasser in bestimmten Mengen.

Das erzielbare Molekulargewicht des Polyisobutens hängt - neben anderen Faktoren - entscheidend von der auf die eingesetzten Olefinmonomere bezogenen relativen Menge des Bortrifluorid-Komplexkatalysators ab. Mit höheren Katalysatormengen werden niedrigere Molekulargewichte erreicht und umgekehrt. Die erforderliche Menge an Bortrifluorid stellt bei der Herstellung niedermolekularer Polyisobutene einen beträchtlichen Kostenfaktor dar. Die Entsorgung der - in eine wässrige Phase extrahierten - Katalysatordeaktivierungsprodukte bringt außerdem eine erhebliche Abwasserbelastung mit sich. Die US 6,407,186 und die WO02/40553 empfehlen daher Verfahren zur Abtrennung und Rückführung des Katalysators.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen bereitzustellen, bei dem bei einer gegebenen relativen Menge an Bortrifluorid-katalysator niedrigere Molekulargewichte erhalten werden oder die Katalysatormenge verringert werden kann, um ein gegebenes Molekulargewicht zu erhalten.

Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidendoppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenthaltige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung



40 polymerisiert, wobei

- $L^1$  für Wasser, ein primäres C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanol und/oder ein sekundäres C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanol steht,
- $L^2$  für wenigstens einen Aldehyd und/oder Keton steht,

- $L^3$  für einen Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und/oder ein tertiäres Alkanol steht,
- 5
- das Verhältnis b:a im Bereich von 0,9 bis 3,0, vorzugsweise 1,1 bis 2,5, liegt,
- 10
- das Verhältnis c:a im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,04 bis 0,3, liegt,
- das Verhältnis d:a im Bereich von 0 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,6, liegt.
- 15 Als Einsatzstoffe (Isobuten-Feedstock) für das erfindungsgemäße Verfahren kommen sowohl Reinisobuten als auch Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffmischungen, beispielsweise Butadien-arme C<sub>4</sub>-Raffinate aus Crackern oder C<sub>4</sub>-Schnitte der Isobutan-Dehydrierung mit Isobutengehalten von mehr als 40 Gew.-% in Frage. Es können in-
- 20 erte Lösungsmittel, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Pentan, Hexan, Isooctan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, mitverwendet werden.
- 25 Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren Bortrifluorid-Komplexe mit wenigstens einem unter Wasser, primären C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanolen und sekundären C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanolen ausgewählten Starter, wenigstens einem unter Aldehyden und Ketonen ausgewähltem Regler und gegebenenfalls wenigstens einem unter Ethern mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, sekundären Alkanolen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, primären Alkanolen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und tertiären Alkanolen ausgewählten Solubilisator verwendet. Die spezifische Kombination von Starter und Regler beeinflusst die Polymerisationsaktivität des Bortrifluorids so,
- 30 dass die Polymerisation zum einen ein niedermolekulares Polyisobuten ergibt und zum anderen die Isomerisierungsaktivität des Bortrifluorids hinsichtlich der Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu im Inneren des Polyisobutenmoleküls gelegenen, nicht oder nur wenig reaktiven Doppelbindungen verringert wird.
- 35 40 Die Begriffe "Starter", "Regler" und "Solubilisator" dienen lediglich der Veranschaulichung.

Bei den Startern L<sup>1</sup> handelt es sich um Verbindungen mit einem an ein Sauerstoffatom gebundenen Wasserstoffatom ohne wesentliche

45 sterische Hinderung. Sie werden als "Starter" bezeichnet, weil ihr aktives Wasserstoffatom am Anfang der wachsenden Polyisobutenkette eingebaut wird. Als L<sup>1</sup> sind beispielsweise Wasser, Metha-

nol, Ethanol, 2-Propanol und/oder 1-Propanol geeignet. Davon ist Methanol am meisten bevorzugt.

Als Regler L<sup>2</sup> dienen erfindungsgemäß Aldehyde und/oder Ketone, die üblicherweise ein bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome umfassen und in denen vorzugsweise andere funktionelle Gruppen als die Carbonylgruppe abwesend sind. Als L<sup>2</sup> sind beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Aceton, Methylethylketon und Diethylketon geeignet.  
10 Dabei ist Aceton am meisten bevorzugt.

Die Solubilisatoren L<sup>3</sup> haben eine löslichkeitsvermittelnde Wirkung und erhöhen die Löslichkeit des Katalysatorkomplexes im Einsatzmaterial. Es handelt sich um Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen oder langkettige und/oder sterisch gehinderte Alkohole, die eine Abschirmung gegen den Zutritt von Isobutenmolekülen bieten. Man verwendet vorzugsweise Dialkylether mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder ein 20 tertiäres C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanol. Werden primäre Alkanole verwendet, weisen diese vorzugsweise eine β-Verzweigung auf, d. h. eine Verzweigung an dem benachbarten Kohlenstoffatom zum Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt. Geeignete Vertreter sind beispielsweise unter Methyl-tert-butylether, Di-n-butylether, Di-n-hexylether,  
25 Dioctylether, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, den Oxoalkoholen von Di-, Tri- und Tetramerpropylen und Di- und Trimerbuten, linearen 1-Alkoholen (die z. B. durch die Alfol®-Verfahren erhältlich sind), sofern sie unter Reaktionsbedingungen flüssig sind, wie n-Hexanol oder n-Octanol, und tert-Butanol ausgewählt. Davon 30 ist 2-Ethylhexanol am meisten bevorzugt.

Die Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren können vor ihrem Einsatz vorgeformt werden oder in situ im Polymerisationsreaktor erzeugt werden, wie dies in der EP-A 628 575 beschrieben ist. Als Rohstoff zur Herstellung der Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren wird zweckmäßigerweise gasförmiges Bortrifluorid benutzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid und SiF<sub>4</sub> enthaltendes Bortrifluorid (Reinheit: 96,5 Gew.-%), vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid (Reinheit: 99,5 Gew.-%) verwendet werden  
40 kann. Besonders bevorzugt wird Siliciumtetrafluorid-freies Bortrifluorid zur Katalysatorherstellung verwendet.

Pro mol Olefinmonomere setzt man vorzugsweise 0,1 bis 25 mmol, insbesondere 0,5 bis 10 mmol Komplexbildner, berechnet als  
45 Bortrifluorid, ein.

Die Polymerisation des Isobutens erfolgt vorzugsweise nach einem kontinuierlichen Verfahren. Dazu kann in an sich herkömmlichen Reaktoren, wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation 5 in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsgutes, wobei in der Regel das Verhältnis von Zulauf zu Umlauf Z/U im Bereich von 1:5 bis 1:500, vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 1:200 v/v, variiert werden kann.

10

Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb 0 °C, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis -40 °C, insbesondere im Bereich von 0 bis -30 °C und besonders bevorzugt im Bereich von -10 bis -30 °C. In der Regel wird die Polymerisation 15 bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 20 bar (absolut) durchgeführt. Die Wahl des Druckbereichs richtet sich in erster Linie nach den verfahrenstechnischen Bedingungen. So empfiehlt es sich bei Rührkesseln, unter Siedekühlung und damit unter Eigendruck, d. h. Unterdruck, zu arbeiten, wohingegen Umlauf- 20 reaktoren (Schlaufenreaktoren) bei Überdruck besser arbeiten. Zugleich wird durch Druck und Turbulenz die Bortrifluorideinschung beschleunigt, so dass dieser Reaktortyp bevorzugt ist. Auf das Resultat der Polymerisationsreaktion ist jedoch die Wahl des Druckes in der Regel unerheblich.

25

Vorzugsweise wird die Polymerisation unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, muss in diesem Fall die Polymerisationswärme abgeführt werden. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die 30 beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Polymerisationswärme durch Siedekühlung auf der Produktseite des Reaktors abzuführen. Dies geschieht durch Verdampfung des Isobutens und/oder anderer, leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten- 35 Feedstocks. Die Art der Kühlung hängt von dem jeweils verwendeten Reaktortyp ab. Rohrreaktoren werden vorzugsweise mittels Außenkühlung gekühlt, wobei die Reaktionsrohre beispielsweise mittels eines Kühlmantels mit siedendem Ammoniak gekühlt werden. Rührkesselreaktoren werden bevorzugt durch Innenkühlung, z. B. mittels 40 Kühlschlangen, oder durch produktseitige Siedekühlung thermostatisiert.

Die Verweilzeit des zu polymerisierenden Isobutens im Reaktor liegt je nach Reaktionsbedingungen und gewünschten Eigenschaften 45 des herzustellenden Polymerisats im Bereich von 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Minuten.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag zweckmäßigerweise in ein Medium geleitet, das den Polymerisationskatalysator deaktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abbricht. Dazu können beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether, Acetonitril, Ammoniak, Amine oder wässrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle u. ä. verwendet werden. Bevorzugt wird ein Abbruch mit Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, beispielsweise in Form einer Druckwäsche. Die Temperatur des verwendeten Wassers richtet sich nach der angestrebten Mischtemperatur, bei der die Phasentrennung stattfindet. Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird das Polymerisationsgemisch gegebenenfalls einer oder mehreren Extraktionen zur Entfernung von Restmengen an Katalysator - üblicherweise Methanol- oder Wasserwäschen - unterworfen. Bei der Wasserwäsche wird außer dem Katalysator auch im Zuge der Polymerisation entstandener Fluorwasserstoff entfernt. Anschließend werden destillativ nicht umgesetztes Isobuten, Lösungsmittel und flüchtige Isobutenoligomere abgetrennt. Der Sumpf wird von Resten des Lösungsmittels und Monomeren, beispielsweise über Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Ringspaltverdampfer oder Sambay-Verdampfer, befreit, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf oder Stickstoffgas.

Wird Reinisobuten als Ausgangsstoff verwendet, kann dieses, ebenso wie Isobutenoligomere und Lösungsmittel, in die Polymerisation zurückgeführt werden. Bei Verwendung von isobutenhaltigen C<sub>4</sub>-Schnitten werden das nichtumgesetzte Isobuten und die übrigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen nicht zurückgeführt, sondern anderen Verwendungen zugeführt, beispielsweise der Herstellung von niedermolekularem Polyisobuten oder von Methyl-t-butylether. Leichtflüchtige Fluor-haltige Nebenprodukte, wie sek.- und tert.-Butylfluorid, können vom Polyisobuten zusammen mit den anderen Kohlenwasserstoffen entfernt und destillativ oder extraktiv von diesen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, hochreaktive Polyisobutene sowohl aus Reinisobuten als auch aus isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen herzustellen. Durch das erfindungsähnliche Verfahren können zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 50000 Dalton, vorzugsweise 500 bis 500 Dalton, insbesondere 500 bis 2500, bei einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 75 mol-%, vorzugsweise wenigstens 78 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-% erzielt werden. Darüber hinaus sind die erhaltenen Polyisobutene durch eine enge Molekulargewichtsverteilung charakterisiert. Sie weisen vorzugsweise eine

Dispersität  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,3 bis 5, insbesondere von 1,3 bis 2, auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

### Beispiele

Man verwendete einen Umlaufreaktor, der aus einem Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 7,1 m bestand, durch den über eine Zahnradpumpe 1000 l/h Reaktorinhalt im Kreis geführt wurden. Rohr und Pumpe hatten einen Inhalt von 200 ml. Teflonschlauch und Pumpenkopf befanden sich in einem Kältebad mit einer Temperatur von -25 °C. Als Feed wurde ein Kohlenwasserstoffstrom der nachstehenden Zusammensetzung (in Gew.-%) verwendet, der durch selektive Butadien-Hydrierung eines aus einem mit Naphtha betriebenen Steamcracker stammenden C<sub>4</sub>-Schnitts erhalten wurde.

20	Isobutan	3
	n-Butan	14
	Isobuten	28
	1-Buten	23
	cis-2-Buten	11
25	trans-2-Buten	21
	Butadien	0,050

Der Feedzulauf betrug 700 g/h. Der Feed wurde über Molekularsieb 3 Å bei 5 °C auf einen Wassergehalt von weniger als 3 ppm getrocknet, auf -25 °C vorgekühlt und dem Umlaufreaktor zugeführt. BF<sub>3</sub> und Komplexbildner wurden in den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen auf der Saugseite der Umwälzpumpe direkt in den Umlaufreaktor eingespeist. Der Austrag wurde unmittelbar nach Verlassen des Umlaufreaktors mit aliquoten Wassermengen in einer Mischpumpe gequencht, die Wasserphase wurde abgetrennt und die organische Phase über Molekularsieb 3 Å getrocknet. Nach Entfernen von Leichtsiedern und Isobutenoligomeren bei 220 °C und 2 mbar wurden das Molekulargewicht  $M_w$ ,  $M_n$ , und der Vinylidengruppengehalt des erhaltenen Rückstands bestimmt.

40 Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Reaktorinnenemperatur betrug in allen Beispielen etwa -18 °C, die stationäre Isobutenkonzentration etwa 4,1 Gew.-%.

Bsp.	BF <sub>3</sub> [mmol/h]	Metha- nol [mmol/h]	Aceton [mmol/h]	2-Ethyl- hexanol [mmol/h]	Molge- wicht M <sub>N</sub>	M <sub>W</sub> /M <sub>N</sub>	Viny- liden [%]
Vgl.	8,55	15,75	-	0,43	980	1,65	90
1	6,78	14,06	0,34	1,49	930	1,61	90
2	5,01	11,25	0,69	2,52	960	1,64	88
3	4,42	8,44	1,03	1,22	930	1,62	86

10

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Mitverwendung kleiner Mengen Aceton der Einsatz von BF<sub>3</sub> verringert werden kann, ohne die Eigenschaften des erhaltenen Polyisobutens zu beeinträchtigen.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt  
 5 an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens  
 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenthaltige Kohlen-  
 wasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines  
 Bortrifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung

10  $(BF_3)_a \cdot L^1_b \cdot L^2_c \cdot L^3_d$

polymerisiert, wobei

- $L^1$  für Wasser, ein primäres C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanol und/oder ein sekundäres C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanol steht,
- $L^2$  für wenigstens einen Aldehyd und/oder ein Keton steht,
- $L^3$  für einen Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und/oder ein tertiäres Alkanol steht,
- das Verhältnis b:a im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt,
- das Verhältnis c:a im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt,
- das Verhältnis d:a im Bereich von 0 bis 1,0 liegt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei L<sup>1</sup> unter Wasser, Methanol, Ethanol, 2-Propanol und 1-Propanol ausgewählt ist.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei L<sup>2</sup> unter Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Aceton, Methylethyleketon und Diethyleketon ausgewählt ist.

40 4. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Verhältnis d:a im Bereich von 0,1 bis 1 liegt.

45 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L<sup>3</sup> unter Methyl-tert-butylether, Di-n-butylether, Di-n-hexylether, Dioctylether, ausgewählt ist.

45

AE 20020538 Ab/119 24.01.2003

2

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L<sup>3</sup> unter primären Alkoholen mit β-Verzweigung ausgewählt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei L<sup>3</sup> unter 2-Ethylhexanol, 5 2-Propylheptanol, den Oxoalkoholen von Di-, Tri- und Tetra-merpropylen und Di- und Trimerbuten ausgewählt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L<sup>3</sup> tert-Butanol ist.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 4, wobei L<sup>3</sup> unter n-Hexanol und n-Octanol ausgewählt ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Her-15 stellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekülgewicht M<sub>n</sub> von 500 bis 2500 Dalton.

20

25

30

35

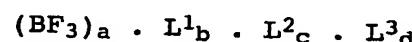
40

45

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen von wenigstens 75 mol-%, bei dem man Isobuten oder isobutenthalige Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Phase in Gegenwart eines Bor trifluorid-Komplex-Katalysators der Zusammensetzung

10



polymerisiert, wobei  $L^1$  für Wasser, ein primäres C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanol und/oder ein sekundäres C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanol steht,  $L^2$  für wenigstens einen Aldehyd und/oder ein Keton steht,  $L^3$  für einen Ether mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, ein sekundäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, ein primäres Alkanol mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und/oder ein tertiäres Alkanol, das Verhältnis b:a im Bereich von 0,9 bis 3,0 liegt, das Verhältnis c:a im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt, und das Verhältnis d:a im Bereich 20 von 0 bis 1,0 liegt.

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**